


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|---|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 12/08, 36/00 | | A2 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/07765 |
| | | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Februar 1998 (26.02.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04497 | | [FR/FR]; 14, rue Marcelin Berthelot, F-33400 Talence (FR). DEFFIEUX, Alain [FR/FR]; Avenue Pey Berland, F-33402 Talence Cedex (FR). DESBOIS, Philippe [FR/FR]; 16, passage Terrasson, F-33800 Bordeaux (FR). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 1997 (18.08.97) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: 196 33 272.9 19. August 1996 (19.08.96) DE 196 33 273.7 19. August 1996 (19.08.96) DE 197 15 036.5 11. April 1997 (11.04.97) DE 197 31 419.8 22. Juli 1997 (22.07.97) DE | | | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Wolfgang [DE/DE]; Lindenberger Strasse 4, D-67067 Ludwigshafen (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). KNOLL, Konrad [DE/DE]; Horst-Schork-Strasse 184, D-67069 Ludwigshafen (DE). LÄTSCH, Stefan [DE/DE]; Goethestrasse 2, D-67098 Bad Dürkheim (DE). LOTH, Wolfgang [DE/DE]; Weinstrasse Süd 58, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SCHADE, Christian [DE/DE]; Lisztstrasse 42, D-67061 Ludwigshafen (DE). WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE). FONTANILLE, Michel | | Veröffentlicht Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts. | |
| (54) Title: ANIONIC POLYMERISATION PROCESS | | | |
| (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ANIONISCHEN POLYMERISATION | | | |
| (57) Abstract | | | |
| <p>A continuous anionic polymerisation or copolymerisation process of styrene or diene monomers with alkali metal alkyl as polymerisation initiator is carried out in the presence of a metal alkyl or aryl of an at least bivalent element as reaction speed regulator, preferably in non-isotherm conditions and without a back admixture in a pipe or pipe bundle reactor. A metal alkyl or aryl A of formula R^1M^1 and a metal alkyl or aryl B of formula $R^2_nM^2$ in a molar ratio between B and A from 0.1:1 to 500:1 are used. In the formulas, M^1 is Li, Na or K; R^1 is hydrogen, C_1-C_{20}-alkyl or C_6-C_{20}-aryl or C_7-C_{20}-alkyl-substituted aryl; M^2 is an n-valent element of groups 2a, 2b or 3a of the periodic table of elements; and R^2 is hydrogen, halogen, C_1-C_{20}-alkyl or C_6-C_{20}-alkyl. Also disclosed is a special initiator for the anionic polymerisation which does not contain any Lewis bases.</p> | | | |
| (57) Zusammenfassung | | | |
| <p>Verfahren zur kontinuierlichen anionischen Polymerisation oder Copolymerisation von Styrol- oder Dienmonomeren mit Alkalimetallalkyl als Polymerisationsauslöser, die in Gegenwart eines Metallalkyls oder -aryls eines mindestens zweiwertig auftretenden Elements als Geschwindigkeitsregler vorgenommen wird, vorzugsweise unter nicht-isothermen Bedingungen und ohne Rückvermischung in einem Rohr- oder Rohrbündelreaktor, wobei vorzugsweise ein Metallalkyl oder -aryl A der Formel R^1M^1 und ein Metallalkyl oder -aryl B der Formel $R^2_nM^2$ in einem molaren Verhältnis von B zu A von 0,1:1 bis 500:1 verwendet wird, in denen bedeuten M^1: Li, Na oder K; R^1: Wasserstoff, C_1-C_{20}-Alkyl oder C_6-C_{20}-Aryl oder C_7-C_{20}-alkylsubstituiertes Aryl; M^2: ein n-wertiges Element der Gruppe 2a, 2b oder 3a des Periodensystems; und R^2: Wasserstoff, Halogen, C_1-C_{20}-Alkyl oder C_6-C_{20}-Aryl; sowie ein spezieller Initiator für die anionische Polymerisation, der keine Lewisbase enthält.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LJ | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Verfahren zur anionischen Polymerisation

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Styrol- oder Dienpolymeren sowie Styrol-Dien-Blockcopolymeren durch vorzugsweise kontinuierliche anionische Polymerisation der entsprechenden Monomeren mit Alkalimetallalkyl als Polymerisations-
10 auslöser, das sich durch besonders wirtschaftlichen und sicheren Betrieb auszeichnet.

Es ist allgemein bekannt, daß die anionische Polymerisation zwar vollständig, d.h. bis zum vollständigen Umsatz, aber auch sehr
15 schnell verläuft. Die Umsatzgeschwindigkeit könnte, abgesehen von der Wahl einer möglichst niedrigen Temperatur, nur dadurch verringert werden, daß die Konzentration des Polymerisationsauslösers geringer gewählt wird; auf diese Weise würden aber nur wenige, sehr lange Kettenmoleküle gebildet werden, d.h. man würde
20 ein unerwünscht hohes Molgewicht erhalten. Wegen der beträchtlichen Wärmeentwicklung und der Schwierigkeit, die Wärme aus einer viskosen Lösung abzuführen, ist die Begrenzung der Umsetzungstemperatur wenig wirkungsvoll.

25 Eine zu hohe Reaktionstemperatur hat vor allem bei der Blockcopolymerisation besonders nachteilige Folgen, weil durch thermischen Abbruch die Bildung einheitlicher Blockcopolymerer gestört wird und, falls nach der Polymerisation eine Kopplungsreaktion beabsichtigt ist, die sog. Kopplungsausbeute ungünstig niedrig
30 wäre.

Somit muß die Temperatur durch entsprechende Verdünnung der Monomeren beherrscht werden, wodurch aber der Bedarf an Reaktionsraum unnötig groß wird, d.h. die anionische Polymerisation läßt sich
35 trotz der erreichbaren hohen Reaktionsgeschwindigkeit nur mit verhältnismäßig geringer Raumzeitausbeute betreiben.

Bei absatzweiser Polymerisation (d.h. in einem Rührkessel) könnte die Temperatur auch über die Zulaufgeschwindigkeit des Monomeren
40 geregelt werden. Dies ist aber bei einem kontinuierlich durchgeführten Verfahren ohne gleichzeitige Veränderung sonstiger Parameter kaum möglich.

Man hat sich bisher damit begnügt, in den Fällen, wo auf die an-
45 ionische Polymerisation nicht verzichtet werden kann, d.h. bei der Block-Copolymerisation, die Umsetzung trotz der Unbeliebtheit des absatzweisen Verfahrens im Rührkessel vorzunehmen, wie es

beispielsweise in den deutschen Patentschriften 13 01 496 und 25 50 227 beschrieben ist und die Umsetzungsgeschwindigkeit durch eine Regelung des Zulaufs an frischem Monomeren einzustellen. Eine wesentliche Störungsmöglichkeit ist dabei der unfreiwillige Kettenabbruch durch geringste Verunreinigungen, der zur Folge hat, daß die gewünschte Struktur nicht erreicht wird. Wenn man z.B. Dreiblock-Copolymere herstellen will, erhält man Mischungen mit einem Anteil an Zweiblock-Copolymeren oder Homopolymeren statt des reinen Produkts, die z.B. eine geringere Reißfestigkeit aufweisen.

Bei den beschriebenen Verfahren werden überdies nur verdünnte Polymerlösungen hergestellt, weil Lösungen mit hohem Feststoffgehalt im Rührkessel keine gute Wärmeabfuhr ermöglichen und sich auch sonst schlecht handhaben lassen, z.B. beim Austrag des fertigen Produkts aus dem Reaktionsraum.

Die kontinuierliche anionische Polymerisation ist in neuerer Zeit unter anderem von Priddy und Pirc (J. Appl. Polym. Sci.; 37 (1989) 392 - 402) am Beispiel der kontinuierlichen Polymerisation von Styrol mit n-Butyl-Lithium in Ethylbenzol in einem kontinuierlich betriebenen Umlaufreaktor bei 90 bis 110°C untersucht worden. Die mittlere Verweilzeit liegt dabei oberhalb 1,5 Stunden. Die Autoren weisen dabei auch auf die Schwierigkeiten hin, die sich einstellen, wenn man die Polymerisation in Rohrreaktoren vornimmt, die wegen des Wärmeaustausches möglichst kleine Durchmesser aufweisen müssen. Dabei treten vor allem Ablagerungen von Polymeren sehr hohen Molgewichts an den Rohrwänden auf. Außerdem weisen die Autoren auf die bereits erwähnte Tatsache hin, daß Temperaturen oberhalb von 110°C zu thermischem Abbruch durch Li-H-Eliminierung führen.

Eine höhere Monomerkonzentration bzw. eine bessere Raumzeitausbeute soll nach einem in der europäischen Patentschrift 592 912 beschriebenen kontinuierlichen Verfahren in einem sog. SMR-Reaktor möglich sein, einem Rohrreaktor mit Einbauten, die die Quervermischung fördern. Allerdings verwenden die wiedergegebenen Beispiele ebenfalls nur relativ verdünnte Polymerlösungen; offensichtlich ist es auch bei Einsatz eines Rohrreaktors nicht möglich gewesen, die Reaktionswärme schnell genug abzuführen.

Zur Verringerung des Gehalts an Restmonomeren muß Polystyrol, das radikalisch nach dem kontinuierlichen Masse- bzw. Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt worden ist - wie immer bei radikalischer Polymerisation - nachträglich mittels Extruder oder Dünnschichtverdampfer von Restmonomeren befreit ("entgast") werden. Aus thermodynamischen Gründen findet jedoch bei der in

3

den Entgasungsapparaturen herrschenden hohen Temperatur Depolymerisation statt, sodaß der Restgehalt an Styrol in der Regel über 500 ppm liegt (Kunststoff Handbuch Bd.4, Polystyrol, Karl Hanser-Verlag 1996, Seite 124).

5

Es ist bekannt, daß durch die anionische Polymerisation eine wesentlich niedrigere Konzentration an Restmonomeren erreichbar ist. Die anionischen Polymerisation liefert aber in der Regel eine für technische Polymere zu enge Molekulargewichtsverteilung, was zu einem niedrigen Schmelzflußindex und schlechterem Fließverhalten bei der Verarbeitung führt.

Über den Einfluß von Lewisäuren und Lewisbasen auf die Geschwindigkeit der anionischen Polymerisation von Styrol bei 30°C wurde von Welch in J.A.C.S. 82 (1960), 6000-6005 berichtet. So wurde gefunden, daß geringe Mengen von Lewis-Basen wie Ether und Amine die durch n-Butyllithium initiierte Polymerisation von Styrol beschleunigen, wohingegen geringe oder gar stöchiometrische Mengen von Lewis-Säuren wie Zink- und Aluminiumalkyl die Polymerisationsgeschwindigkeit herabsetzen bzw. gänzlich unterdrücken sollen. Hsieh und Wang untersuchen in Macromolecules 19 (1966), 299-304 die Komplexbildung etwa stöchiometrischer Mengen von Dibutylmagnesium mit Alkylolithium bzw. der lebenden Polymerkette in An- und Abwesenheit von THF und finden, daß Dibutylmagnesium die Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol und Butadien herabsetzt, ohne die Stereochemie zu beeinflussen.

Aus der US-Patentschrift 3,716,495 sind Initiatorzusammensetzungen für die Polymerisation von konjugierten Dienen und Vinylaromaten bekannt, bei denen eine effektivere Nutzung von Lithiumalkyl als Initiator durch den Zusatz von beispielsweise Diethylzink und polarer Verbindungen wie Ethern oder Aminen erreicht wird. Nach der genannten US-Patentschrift ist jedoch viel Lösungsmittel und eine Reaktionsdauer von mehreren Stunden notwendig und dementsprechend sind die Raum-Zeit-Ausbeuten entsprechend niedrig.

Die Erfindung löst die Aufgabe, ein insbesondere kontinuierlich und insbesondere auch bei hoher Temperatur mit hoher Geschwindigkeit durchführbares Verfahren zur anionischen Polymerisation zu finden, das eine Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit auch bei hoher Monomerkonzentration - in einigen Fällen sogar in lösungsmittelfreier Umgebung - erlaubt und sich deshalb durch besonders wirtschaftlichen Betrieb auszeichnet und das es ermöglicht, Polymere mit besonders niedrigem Restmonomerengehalt herzustellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Styrol oder Butadien und/oder deren technische Äquivalente anionisch und vorzugsweise kontinuierlich mit Alkalimetallalkyl oder -aryl in Gegenwart eines Metallalkyls oder -aryls eines mindestens zweiwertig auftretenden Elements, insbesondere der zweiten und dritten Haupt- und der zweiten Nebengruppe des PS polymerisiert.

Diese Metallalkyle bzw. -aryle mindestens zweiwertig auftretender Elemente werden nachstehend auch als Geschwindigkeitsregler oder Retarder bezeichnet.

Anstelle von Alkalimetallalkyl oder -aryl kann als Initiator auch ein initiatorfähiges niedermolekulares Umsetzungsprodukt des Metallalkyls oder -aryls verwendet werden.

Unmittelbarer Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur kontinuierlichen anionischen Polymerisation oder Copolymerisation von Styrol- oder Dienmonomeren mit Alkalimetallalkyl als Polymerisationsauslöser, das in Gegenwart eines Metallalkyls oder -aryls eines mindestens zweiwertig auftretenden Elements als Geschwindigkeitsregler vorgenommen wird.

Durch Zugabe des erfindungsgemäßen Geschwindigkeitsreglers (Retarders) läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Nachteile für die Polymereigenschaften soweit absenken bzw. die Temperatur soweit erhöhen, daß die freiwerdende Polymerisationswärme auch bei hoher Monomerkonzentration beherrscht werden kann und/oder eine hohe Raumzeitausbeute möglich ist.

In Gegenwart eines erfindungsgemäßen Geschwindigkeitsreglers sind Nebenreaktionen, die zur Deaktivierung der wachsenden Polymerkette führen können - wie z. B. Lithiumhydrid-Eliminierungen - verlangsamt, sodaß höhere Temperaturen als bei der Umsetzung in Abwesenheit dieser Verbindungen möglich sind. Die Durchführung der Reaktion bei höheren Temperaturen kann z. B. für die Herstellung höhermolekularer Produkte oder höherkonzentrierter Polymerlösungen notwendig sein.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf die Polymerisation von Styrol, *a*-Methylstyrol, *p*-Methylstyrol, *p*-tert.-Butylstyrol, Ethylstyrol, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin, 1,1-Diphenylethylen, Butadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien oder Isopren oder deren Mischungen angewandt werden. Bevorzugt werden Styrol, 1,1-Diphenylethylen und Butadien, ganz besonders bevorzugt Styrol eingesetzt. Zweckmäßigerweise setzt man die Monomeren in der verfahrenstypisch erforderlichen Reinheit ein, beispielsweise, indem man das oder die Monomeren unmittelbar vor der

Zufuhr zum Reaktionsraum von störenden Begleitstoffen (z. B. Restfeuchte, polare Stoffe oder Sauerstoff) befreit.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Abwesenheit eines Lösungsmittels und bei einer Temperatur deutlich oberhalb von 100°C ausgeübt werden, bei der sich auch Schmelzen oder konzentrierte Lösungen von Polymeren handhaben lassen. Bei Bedarf eignen sich als Lösungsmittel z.B. Cyclohexan, Methylcyclohexan, Hexan, Heptan, Isooctan, Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Dekalin, Paraffinöl oder geeignete Gemische, wobei vorteilhafterweise die anfängliche Monomerkonzentration mindestens 50 Gew.-% betragen sollte. Auch in den Fällen, bei denen eine gewisse Lösungsmittelmenge verwendet werden soll, kann die anfängliche Monomerkonzentration bis 90 Gew.-% betragen. Soweit Lösungsmittel verwendet werden, setzt man sie in der verfahrenstypisch erforderlichen Reinheit ein. Vorzugsweise wird das Lösungsmittel aus dem Verfahren nach Abtrennung vom Produkt und einer eventuellen Reinigung wiederverwendet.

Als Alkalimetallalkyl oder -aryl können die einschlägig bekannten Verbindungen insbesondere des Lithiums mit Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylresten mit jeweils 1 bzw. 6 bzw. 7 bis 20 oder mehr C-Atomen verwendet werden. Es kann sich um monofunktionelle oder mehrfunktionelle Metallverbindungen handeln. Geeignete mehrfunktionelle Verbindungen sind beispielsweise in den US-Patentschriften 5,171,800 und 5,321,093 beschrieben. Ebenfalls geeignet sind, wie vorstehend bereits erwähnt, als Initiatoren auch initiatorfähige niedermolekulare Umsetzungsprodukte von Metallalkyl oder -aryl (z.B. Lithiumbutyl) mit z.B. vinylaromatischen oder vinylidenaromatischen Verbindungen (z.B. Diarylethyliden) geeignet, wie sie als Vorstufe der anionischen Polymerisation gebildet und bei entsprechend geringen Mengen an vinylaromatischer bzw. vinylidenaromatischer Verbindung in stabiler Form erhalten werden können. Zweckmäßigerweise werden lithiumorganische Verbindungen eingesetzt wie Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, s-Butyl-, t-Butyl-, Phenyl-, Hexyldiphenyl-, Butadienyl-, Polystyryllithium oder die mehrfunktionellen Verbindungen Hexamethyldilithium, 1,4-Dilithiobutan, 1,6-Dilithiohexan, 1,4-Dilithio-2-buten oder 1,4-Dilithiobenzol. Bevorzugt werden n-Butyl- und sec-Butyllithium eingesetzt. Die benötigte Initiatormenge liegt, je nach dem gewünschten mittleren Molekulargewicht, in der Regel im Bereich von 0,0001 bis 5 Molprozent, bezogen auf die Monomermenge.

Als Geschwindigkeitsregler wird bevorzugt eine Verbindung eines Elements der zweiten oder dritten Hauptgruppe oder der zweiten Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt. Aus praktischen Gründen setzt man vor allem Erdalkalimetall-, Zink- oder Aluminiumal-

kyl bzw. -aryl mit Alkyl- oder Arylresten mit jeweils 1 bzw. 6 bis 20 C-Atomen ein. Anstelle von Metallalkyl oder -aryl kann man ein Metallalkyl oder Metallaryhalogenid oder Metallalkyl oder Metallarylhydrid wie z.B. Diethylaluminiumchlorid oder Dibutylaluminiumhydrid einsetzen. Es können Verbindungen mit einheitlichen oder verschiedenen Resten oder Mischungen verschiedener Verbindungen verwendet werden. Bevorzugt werden Magnesiumalkyl, Aluminiumalkyl oder Zinkalkyl verwendet, insbesondere die als Handelsprodukte verfügbaren Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder Dodecylverbindungen. Besonders bevorzugte Geschwindigkeitsregler sind Butylethylmagnesium, Dibutylmagnesium, Butyloctylmagnesium, Dihexylmagnesium, Diethylzink, Dibutylzink, Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-hexylaluminium, Diisobutylaluminiumhydrid, Diethylaluminiumchlorid oder Mischungen dieser Verbindungen untereinander.

Der Geschwindigkeitsregler kann z.B. in einem Molverhältnis von 0,1:1 bis 500:1, bevorzugt 0,5:1 bis 100:1, insbesondere 0,8:1 bis 30:1, bezogen auf die Menge des Alkalimetallalkyls oder -aryls eingesetzt werden. Bei multifunktionellen Verbindungen bezieht sich diese Angabe natürlich auf ein Äquivalent der entsprechenden Metallverbindung.

Die verschiedenen Geschwindigkeitsregler werden zur Erzielung optimaler Ergebnisse in jeweils spezifischen Mengenverhältnissen eingesetzt. Z.B. wird als Initiator/Retarder-Verhältnis für Dibutylmagnesium ein Verhältnis von 1:0,1 bis 1:500, bevorzugt von 1:0,5 bis 1:200, insbesondere von 1:1 bis 1:50 eingesetzt. Trimethyl-, Triethyl- und Triisobutylaluminium und Diisobutylaluminiumhydrid werden bevorzugt mit einem Initiator/Retarder-Verhältnis von 1:0,1 bis 1:1 eingesetzt, besonders bevorzugt von 1:0,4 bis 1:0,99, insbesondere von 1:0,7 bis 1:0,98. Trihexylaluminium wird bevorzugt mit einem Initiator/Retarder-Verhältnis von 1:0,5 bis 1:500, besonders bevorzugt von 1:0,8 bis 1:100, insbesondere von 1:1 bis 1:30 eingesetzt.

Zur genauen Bestimmung des jeweiligen Retarder/Initiatorverhältnisses führt man zweckmäßig einen Vorversuch durch und richtet es durch Wahl der Menge an Retarder so ein, daß die gewünschte Reaktionstemperatur bzw. Umsatzgeschwindigkeit nicht überschritten wird.

Die erfindungsgemäßen Geschwindigkeitsregler wirken für sich nicht als Initiatoren. Sie können jedoch in Kombination mit den erfindungsgemäßen Alkalimetallverbindungen ebenfalls polymerisationsauslösend wirken. Zweckmäßigerweise führt man einen Vorversuch durch und richtet die Reaktionsbedingungen - z. B. die Art

und Menge der metallorganischen Komponenten, die Monomerenkonzentration, das Retarder/Initiatorverhältnis, die Reaktionstemperatur, den Umsatz oder die Verweilzeiten - so ein, daß das gewünschte Molekulargewicht erhalten wird.

- 5 Nach erfolgtem Molekulargewichtsaufbau können die "lebenden" Polymerenden mit den für die anionische Polymerisation üblichen Kettanabbruch- oder Kopplungsmitteln umgesetzt werden. Als Kettanabbruchmittel eignen sich protonenaktive Substanzen oder Lewis-
- 10 Säuren wie beispielsweise Wasser, Alkohole, aliphatische und aromatische Carbonsäuren, Phenole sowie anorganische Säuren wie Kohlensäure und Borsäure oder Mischungen aus solchen Substanzen. Zur Kopplung der Polymere können mehrfunktionelle Verbindungen wie beispielsweise polyfunktionelle Aldehyde, Ketone, Ester, Zinn-
- 15 oder Siliziumhalogenide, Anhydride oder Epoxyde eingesetzt werden, wodurch man Polymere mit doppeltem Molekulargewicht bzw. verzweigte oder sternförmige Polymerisate erhält.

- Die Erfindung betrifft weiterhin einen besonders geeigneten Katalysator (Initiatormischung) zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Eine solche Initiatormischung wird vorzugsweise in Abwesenheit einer Lewisbase eingesetzt (d.h. es wird keine Lewisbase zugesetzt) und sie enthält etwa
- 20

- 25 A: ein Metallalkyl oder -aryl A der Formel R^1M^1
 B: ein Metallalkyl oder -aryl B der Formel $(R^2)_nM^2$

wobei

- 30 M^1 : Li, Na oder K;
 R^1 : Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -alkylsubstituiertes Aryl;
 M^2 : ein n-wertiges ($n = 2$ oder 3) Element der Gruppe 2a, 2b oder 3a des Periodensystems und
- 35 R^2 : Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl bedeuten, und wobei das molare Verhältnis von $(R^2)_nM^2$ zu R^1M^1 erfindungsgemäß 10:1 bis 100:1 beträgt.

- Anstelle eines Metallalkyls oder -aryls A der Formel R^1M^1 kann als
- 40 Bestandteil A auch ein initiatorfähiges niedermolekulares Umsetzungsprodukt A' des Metallalkyls oder -aryls A mit der allgemeinen Formel $R^3(M^1)_x$ verwendet werden, wobei x eine ganze Zahl von 2 bis 5 bedeutet und R^3 den x-wertigen Rest eines aliphatischen, aromatisch-aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs
- 45 darstellt. Geeignete Produkte $R^3(M^1)_x$ bilden sich z.B. bei Umsetzung von geringen Mengen mehrfach vinylierter aromatischer Verbindungen mit Alkalimetallalkyl oder können unmittelbar durch

Umsetzung von Alkalimetall mit Polyarylverbindungen erhalten werden. Mit diesen Umsetzungsprodukten können in an sich bekannter Weise bi- oder multifunktionelle Polymere - z.B. lineare oder sternförmige Blockcopolymere - hergestellt werden.

5

Eine besonders bevorzugte Initiatormischung wird als Lösung in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff eingesetzt, enthält keine Lewisbase und als Bestandteil A: Lithiumalkyl mit 2 bis 6 C-Atomen und als Bestandteil B:

- 10 Magnesium-, Zink- oder Aluminium-alkyl. Besonders bevorzugt sind als Bestandteil B: Dibutylmagnesium, Dibutylzink, Triisobutylaluminium oder Tri-n-hexylaluminium.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann in jedem druck- und temperaturfesten Reaktor durchgeführt werden, wobei es grundsätzlich möglich ist, rückvermischende oder nicht rückvermischende Reaktoren (d.h. Reaktoren mit Rührkessel- oder Rohrreaktor-Verhalten) zu verwenden. Das erfindungsgemäße Verfahren führt je nach Wahl der Initiatorkonzentration und -zusammensetzung, des speziell angewandten Verfahrensablaufs und anderer Parameter, wie Temperatur und evt. Temperaturverlauf zu Polymerisaten mit hohem oder niedrigem Molgewicht. Geeignet sind zum Beispiel Rührkessel, Turmreaktoren, Schlaufenreaktoren sowie Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren mit oder ohne Einbauten. Einbauten können statische oder bewegliche Einbauten sein.
- 15
20
25

- Die Breite der Molgewichtsverteilung läßt sich durch die Wahl der Reaktionstemperatur (niedriger bzw. höher), die Art und Weise der Zugabe des Initiators oder der Monomeren und die Verfahrensführung in bekannter Weise beeinflussen.
- 30

- Zweckmäßig wird bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert, wobei die höchste erreichte Temperatur bei dienhaltigen Monomeren i.a. unter 150°C bleiben kann. Temperaturen von bis zu 300, bevorzugt jedoch nicht über 250°C können bei dienfreien Monomeren zweckmäßig sein.
- 35

- Durch die erfindungsgemäße Zugabe einer metallorganischen Verbindung eines mindestens zweiwertig auftretenden Elements läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Nachteile für die Polyeigenschaften deutlich absenken bzw. die Temperatur erhöhen; dadurch wird es einerseits möglich, die Entwicklung der Polymerisationswärme über einen längeren Zeitraum zu verteilen und damit in einem kontinuierlichen Verfahren den zeitlichen bzw. - z.B. bei einem Rohrreaktor örtlichen - Temperaturverlauf einzustellen. Z.B. kann dafür gesorgt werden, daß bei anfänglich hoher Monomerkonzentration noch keine hohe Temperatur auftritt, andererseits
- 40
45

ist bei der schließlich, d.h. bei einem weiter fortgeschrittenen Umsatz auftretenden hohen Temperatur eine ungestörte Polymerisation bei gleichzeitig hoher Raumzeitausbeute möglich. Bei diesem Verfahren treten Wandbeläge nicht mehr auf.

- 5 Mit dem Verfahren ist es möglich, neue Styrolpolymere mit einem Restmonomergehalt von weniger als 50 ppm, einem Gehalt an cyclischen Dimeren und Trimeren von weniger als 1000 ppm, einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von mehr als 1,5 und einem Schmelzfluß-
10 index $MVI_{200^\circ C/5kg}$ von mehr als 4 g/10 min zu erhalten. Die Erfindung betrifft daher weiterhin Styrol(homo)polymere mit den vorstehend angegebenen Eigenschaften.

- Die Zielprodukte können Homopolymerisate oder Copolymerisate sowie deren Mischungen sein. Bevorzugt werden Polystyrol sowie Styrol-Butadien-Blockcopolymerisate erhalten. Es ist auch möglich, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren schlagzähes Polystyrol (HIPS) herzustellen, wobei als Kautschuke Polybutadien oder Styrol-Butadien-Blockcopolymerisate eingesetzt werden können.

- 20 Das Verfahren kann zwar auch diskontinuierlich (absatzweise) betrieben werden, jedoch ist es das eigentliche Ziel der Erfindung, kontinuierlich und zwar, wie eingangs angedeutet, insbesondere bei hoher Temperatur zu polymerisieren, wofür sich verschiedene
25 Verfahren eignen, die nachstehend im einzelnen beschrieben werden.

- Ein Verfahren, das bei hoher Monomerkonzentration durchführbar ist und sich durch besonders wirtschaftlichen Betrieb auszeichnet und es erlaubt, restmonomerenarme Polymere herzustellen und eine
30 sichere Steuerung der Polymerisationsgeschwindigkeit und damit Temperaturführung ermöglicht, besteht darin, daß man die Polymerisation kontinuierlich unter nicht-isothermen Bedingungen und ohne Rückvermischung - vorzugsweise in einem Rohr- oder Rohr-
35 bündelreaktor - bis zum vollständigen Umsatz durchführt, wobei die Temperatur am Reaktorausgang i.a. 300°C nicht überschreitet. Bevorzugt ist eine Endtemperatur von bis zu 250°C. Diese sollte nicht überschritten werden, wenn auf besonders niedrigen Restmonomergehalt Wert gelegt wird. In vielen Fällen wird man mit
40 einer Temperatur von bis zu 200°C auskommen. Bei den genannten Temperaturen ist die Viskosität auch konzentrierter Lösungen oder sogar Schmelzen hinreichend gering, sodaß sie gefördert, umgewälzt und schließlich ausgetragen werden können, ohne mechanisch geschädigt zu werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in jedem druck- und temperaturfesten Rohrreaktor durchgeführt werden und führt wahlweise zu Polymerisaten mit hohem oder niedrigem Molgewicht, je nach der Wahl der Initiatorkonzentration. Geeignet sind zum Beispiel Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren mit oder ohne Einbauten. Einbauten können statische oder bewegliche Einbauten sein. Das gesamte Monomer kann am Reaktoreingang zugeführt werden; das Verfahren ist aber auch auf Verfahrensvarianten anwendbar, bei denen ein Teil des Monomeren an einer stromab liegenden Stelle eingespeist wird, also z.B. bei der Copolymerisation, die auf diese Weise, vor allem wenn mehrere Blöcke nacheinander angefügt werden sollen, sehr aufwandsparend möglich ist.

Die Temperatur des Einsatzgemisches, d.h. am Reaktoreingang beträgt zweckmäßig nicht mehr als 80°C; bevorzugt ist eine Anfangstemperatur von bis zu 30, z.B. 0 bis 30°C. Der Temperaturverlauf über die Umsatzstrecke hinweg ist naturgemäß von der Geometrie dieser Strecke abhängig. Man führt zweckmäßig einen Vorversuch durch und richtet es durch Wahl der Menge an mehrwertigem Metallalkyl so ein, daß am Reaktorausgang bzw. nach Erreichen vollständigen Umsatzes die gewünschte Temperatur erreicht wird. Damit kann ein praktisch vollständiger Umsatz in günstiger Zeit erreicht werden. Die Verweilzeit beträgt z.B. 0,1 bis 1,5 Stunden. Bevorzugt ist eine Verweilzeit von nicht mehr als 1,2 Stunden.

25

Die Polymerisation im Rohrreaktor könnte an sich lösungsmittelfrei, d.h. unter Verwendung des Monomeren als einzigem Lösungsmittel durchgeführt werden, weil zu dem Zeitpunkt, wo eine hohe Schmelztemperatur auftritt, die Polymerisation weitgehend abgeschlossen ist. Wenn jedoch eine niedrigere Viskosität der Produktschmelze ohne Temperaturerhöhung erreicht werden soll, empfiehlt sich die Verwendung einer geringen Menge eines für die anionische Polymerisation üblichen Lösungsmittels. Die Monomerkonzentration sollte demnach zweckmäßig 90 bis 100 Gew.-% betragen.

35

Eine erfindungsgemäß ebenfalls vorteilhafte Ausführungsform mit speziellen Möglichkeiten der Produktgestaltung besteht in der Umsetzung in einem rückvermischenden Reaktor, wobei man Polymerisationsauslöser und/oder Geschwindigkeitsregler gemeinsam mit oder getrennt von den Monomeren ständig frisch zuführt.

40

Ein besonderer Vorteil der kontinuierlich betriebenen Polymerisation in einem rückvermischenden Reaktor ist die erzielte breitere Molekulargewichtsverteilung, die für die Ausgewogenheit vieler Eigenschaften des Produkts häufig erwünscht ist.

45

Als rückvermischenden Reaktor verwendet man z.B. einen kontinuierlich betriebenen Rührkessel (CSTR) oder einen Umlaufreaktor.

5 Zweckmäßigerweise werden stationäre Bedingungen dadurch sichergestellt, daß man die Umsetzung unter isothermen Bedingungen vornimmt.

Die erfindungsgemäße Ausführungsform des Verfahrens in einem rückvermischenden Reaktionsraum findet i.a. in Rührkesseln oder
10 Schlaufenreaktoren statt, also Reaktionsräumen, in denen die Rückvermischung durch einen ungeordnet oder geordnet im Kreis geführten Produktstrom stattfindet, dem ständig frisches Reaktionsgut zugeführt und mehr oder weniger umgesetztes Reaktionsgut entnommen wird. Es kann auch eine Kombination mehrerer rückvermischer
15 schender Einheiten benutzt werden, beispielsweise eine Rührkesselkaskade. Zweckmäßigerweise sind die Reaktoren soweit druckfest ausgeführt, als sie den Dampfdruck der Reaktionsteilnehmer und Hilfsstoffe aufnehmen müssen. Eine besondere Förderung der Umsetzung durch Druck findet dagegen wie bei den meisten Polymerisationsreaktionen nicht statt. Geeignet sind Reaktoren mit den
20 üblichen Fördereinrichtungen, d.h. Rührern bzw. Propellern, um die Flüssigkeit in Bewegung zu halten und sie sind entweder mit Einbauten versehen, die fest angeordnet (statisch) oder beweglich sein können oder besitzen keine Einbauten.

25 Die Reaktionstemperatur sollte während der Umsetzung konstant gehalten und bei Styrolmonomeren 300, bevorzugt 250°C, besonders bevorzugt 200°C nicht überschreiten. Bei Verwendung von Dienmonomeren nimmt man die Umsetzung zweckmäßigerweise bei maximal
30 150°C vor. Bei Wahl einer Rührkesselkaskade oder gleichwirkenden anderen Vorrichtungen kann natürlich die Temperatur in den aufeinanderfolgenden Reaktionsräumen unterschiedlich sein und z.B. ansteigen.

35 Der Umsatz im kontinuierlich betriebenen rückvermischenden Reaktor kann - theoretisch - nicht vollständig sein. Es ist aber z.B. bei einem Umlaufreaktor durch geeignete Wahl der Verfahrensparameter wie z. B. dem Kreislaufverhältnis oder der Verweilzeit möglich, einen nahezu quantitativen Umsatz zu erreichen; vorteilhaft
40 ist ein Umsatz von bis zu 95%, bevorzugt bis zu 90%, besonders bevorzugt bis zu 80%.

Die Polymerisation könnte an sich lösungsmittelfrei, d.h. unter Verwendung des Monomeren als einzigem Lösungsmittel durchgeführt
45 werden. Zweckmäßig wählt man aber die Ausgangskonzentration von Monomerem und Lösungsmittel so, daß sich - bei entsprechendem Umsatz - ein Feststoffgehalt von bis zu 90%, vorzugsweise 80%,

12

besonders bevorzugt bis zu 70% einstellt. Je nach dem gewählten Reaktortyp wird man u.U. einen Feststoffgehalt von nur 30 - 50% einstellen, um z.B. eine ausreichende Bewegung des Reaktionsgemisches aufrecht zu erhalten. Um das Lösungsmittel und/oder - bei unvollständigem Umsatz - restliches Monomeres zu entfernen führt man die Mischung anschließend einer geeigneten Entgasungseinrichtung zu. Zur Unterstützung der Entgasung kann das Produkt auch kurzfristig höheren Temperaturen, z.B. bis 350°C ausgesetzt werden. Hierbei werden restmonomeren- und oligomerenarme Produkte auch dann erhalten, wenn man von vorneherein auf vollständigen Umsatz verzichtet hat.

Eine weitere mögliche Verfahrensvariante ergibt sich dadurch, daß das erfindungsgemäße Verfahren in mindestens zwei Reaktionszonen durchgeführt wird.

Eine erste Reaktionszone dient zur Vorpolymerisation und ist als rückvermischende Einheit ausgebildet, die einen Wärmetauscher aufweist. Sie kann als Rührkessel oder auch als Umlaufreaktor mit oder ohne statischen Mischern ausgeführt und gegebenenfalls unterteilt sein, z.B. in Form einer Rührkesselkaskade. Ein hydraulisch betriebener - d.h. vollständig mit Flüssigkeit befüllter - Umlaufreaktor kann insbesondere bei höherer Viskosität des Reaktorinhalts vorteilhaft sein. Der gewünschte Umsatz richtet sich nach der beherrschbaren Viskosität der Reaktionsmasse und wird im allgemeinen möglichst hoch gewählt, sodaß die Verweilzeit bis zum vollständigen Umsatz in der anschließenden zweiten Reaktionszone möglichst kurz und die maximale Temperatur möglichst gering ist, damit keine nennenswerte Schädigung oder Depolymerisation auftritt. Zweckmäßigerweise wird in dieser ersten Reaktionszone bis zu einem Umsatz von 20 bis 80, vorzugsweise von 40 bis 60 Gew.-% durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur in der ersten Reaktionszone beträgt 20 bis 150°C, vorzugsweise 40 bis 120°C und ganz besonders bevorzugt 60 bis 100°C.

Die Verweilzeit in der ersten Reaktionszone beträgt z.B. 0,05 bis 5 Stunden. Bevorzugt ist eine Verweilzeit von wenigstens 0,3 Stunden. Die Polymerisationswärme kann bei Verwendung von Rührkesseln z.B. über Siedekühlung und bei Umlaufreaktoren über die Wand abgeführt werden.

Die Monomere, der Initiator und der Retarder können an einer einzigen Stelle zugeführt werden; es ist aber auch möglich, einen Teil der Monomere, des Initiators oder Retarders an einer weiteren, z.B. stromab liegenden Stelle einzuspeisen. Auf diese Weise läßt sich z.B. eine multimodale Molekulargewichtsverteilung erreichen. Bevorzugt werden Initiator und Retarder, verdünnt mit

einem Kohlenwasserstoff, beispielsweise n-Hexan, Heptan, Cyclohexan oder Paraffinöl, der ersten Reaktionszone gemeinsam zugegeben. Bei Bedarf kann noch ein Lösungsvermittler, beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Naphthalin oder Diphenylethylen mitverwendet werden. Die Gesamtmenge an Lösungsmittel, das auf diese Weise zugesetzt wird, sollte i.a. nicht mehr als 30, bevorzugt nicht mehr als 10 %, bezogen auf die Monomermenge betragen, um die spätere Aufarbeitung möglichst einfach zu gestalten. Eventuell kann auf ein besonderes Lösungsmittel verzichtet, d.h. das Monomere als Lösungsmittel für das entstehende Polymerisat verwendet werden. Der Verzicht auf ein Lösungsmittel ist vorteilhaft, wenn die Reaktion in der zweiten Reaktionszone adiabatisch durchgeführt wird.

- 15 Die zweite Reaktionszone dient der Vervollständigung der Umsetzung. Hierfür kann jeder druck- und temperaturfeste, im wesentlichen rückvermischungsfreie Reaktor verwendet werden. Geeignet sind vor allem Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren mit oder ohne Einbauten. Einbauten können statische oder bewegliche Einbauten sein. Ebenso können Ringscheiben- oder Turmreaktoren verwendet werden.

Der Temperaturverlauf in der zweiten Reaktionszone über die Rohrstrecke hinweg ist naturgemäß von der Geometrie dieser Strecke und dem erreichten Umsatz in der ersten Reaktionszone abhängig. Man führt zweckmäßig einen Vorversuch durch und richtet es so ein, daß am Reaktorausgang der zweiten Reaktionszone, d.h. nach Erreichen vollständigen Umsatzes eine Temperatur von 150 bis 250°C erreicht, jedoch eine Temperatur von 300°C nicht überschritten wird. Damit wird ein vollständiger Umsatz in günstiger Zeit erreicht. Vollständiger Umsatz bedeutet praktisch, daß nicht mehr als 100 ppm Restmonomer verbleiben. Wenn eine vorhandene Entgasungsvorrichtung weiter benützt werden soll, kann aber auch ein Umsatz von weniger als 99%, z.B. 95 bis 98% ausreichend sein.

35 In diesen Fällen ist ein Restgehalt von mehr als 100 ppm zu erwarten.

Der Temperaturverlauf in der zweiten Reaktionszone kann durch externe Temperierung beliebig modifiziert werden. Beispielsweise kann in der zweiten Reaktionszone adiabatisch, isoperibol (mit konstantem Wärmefluß) oder isotherm gearbeitet werden. Durch Kühlen oder Heizen einzelner Reaktorabschnitte der zweiten Reaktionszone kann ein der Reaktorgeometrie oder den gewünschten Produkteigenschaften angepaßtes Temperaturprofil eingestellt werden. Vorteilhaft läßt man durch adiabatischen Verlauf, d.h. dadurch, daß man weder heizt noch kühlt, die Temperatur in der zweiten Reaktionszone zum Ende hin ansteigen. Dies wirkt einem

übermäßigen Viskositätsanstieg mit zunehmendem Umsatz entgegen und ermöglicht somit nahezu vollständigen Umsatz zu Produkten mit niedrigem Restmonomeren- und Oligomergehalt. Dies ist insbesondere von Bedeutung, wenn man größere Operationen vermeiden, 5 d.h. das erhaltene Produkt - gegebenenfalls nach Zerstörung der lebenden Kettenenden - unmittelbar konfektionieren möchte.

In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens besteht die zweite Reaktionszone aus einem ein- oder mehrteiligen Rohrreaktor 10 ohne Wärmetauscher. Gegebenenfalls können mehrere hintereinander geschaltete Rohrreaktoren verwendet werden.

Besonders bevorzugt wird bis zum vollständigen Umsatz in einem Rohrreaktor ohne Wärmetauscher polymerisiert, wobei die Polymerisation in der ersten Reaktionszone bis zu einem Umsatz von 15 mindestens 40% geführt wird.

Die Verweilzeit in der zweiten Reaktionszone beträgt z.B. 0,05 bis 1 Stunde. Bevorzugt ist eine Verweilzeit von nicht mehr als 20 0,3 Stunden. Die Umsetzung wird gewöhnlich bei einem ausreichenden Druck von bis zu 10, eventuell auch bis zu 100 bar durchgeführt.

Mit dem Verfahren ist es möglich, Polymere aus vinylaromatischen 25 Monomeren mit einem Restmonomergehalt von weniger als 50 ppm, einem Gehalt an cyclischen Dimeren und Trimeren von weniger als 1000 ppm, einer Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n über 1,5 und einem Schmelzflußindex $MVI_{2000C/5kg}$ von über 4 g/10 min zu erhalten. Bei geeigneter Verfahrensführung ist ein Restgehalt von weniger 30 als 250, ja sogar weniger als 100 ppm an Monomeren erreichbar.

Die Polymeren eignen sich insbesondere zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern. Sie können in bekannter Weise mit Hilfs- und Füllstoffen oder weiteren Polymeren gemischt (zu sog. 35 Blends verarbeitet) werden. In einer besonderen Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahrensprodukt in bekannter Weise durch Zusatz von Kautschukpolymeren schlagzäh modifiziert.

Beispiele unter Verwendung von Rohrreaktoren:

40

Beispiel 1.1

Ein Doppelmantel-Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 29,7 mm und einer Länge von 2100 mm, ausgelegt für einen Druck 45 von bis zu 100 bar und für eine Temperatur von bis zu 350°C wird im Gleichstrom mit einem Wärmeträgermedium versorgt, dessen Eingangstemperatur 60°C beträgt. Der Reaktor ist mit drei gleichmäßig

15

über die Reaktionsstrecke verteilten Thermofühler ausgestattet. Über drei getrennte Pumpen werden stündlich 10 Liter Styrol und 1,1 Liter Ethylbenzol mit einer Temperatur von jeweils 5°C und 115 ml einer entsprechend vorgekühlten Lösung von 10 g (sec-Bu)Li und 40 g (n-Bu)₂Mg je Liter in Ethylbenzol kontinuierlich zugeführt.

Das Reaktionsgemisch wird am Reaktorende mittels einer HPLC-Pumpe mit 100 ml/h einer 20 gew.-%igen Lösung von Methanol in Ethylbenzol versetzt und in einem nachgeschalteten Rohrstück homogenisiert, das zu diesem Zweck einen statischen Mischer aufweist. Die am Reaktorende gemessene Temperatur beträgt 205°C und ist die höchste im System auftretende Temperatur. Die glasklare, farblose Polymerschmelze wird über ein Drosselventil in einen auf 20 mbar gehaltenen Entgasungstopf entspannt, mit einer Schneckenpumpe abgezogen, versträngt und granuliert. Der Restgehalt an Monomer liegt unter 10 ppm. Die Raum-Zeit-Ausbeute an Polymerisat errechnet sich zu ca. 6,2 [kg·l⁻¹·h⁻¹]. Das erhaltene Produkt wies ein Molekulargewicht M_w von 104 000 bei einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 1,29 auf.

Beispiel 1.2

Das Verfahren des Beispiels 1 läßt sich bei im wesentlichen lösungsmittelfreier Arbeitsweise wie folgt gestalten: Dem Reaktor werden stündlich über zwei getrennte Pumpen 15 Liter Styrol mit einer Temperatur von 5°C und 170 ml einer Lösung von 5 g s-Bu⁻tyl-Li und 55 g Di-n-Butyl-Mg je l in Ethylbenzol (gekühlt auf 5°C) kontinuierlich zugeführt. Die am Reaktorende gemessene Temperatur beträgt 226°C und ist die höchste im System auftretende Temperatur.

Das Reaktionsprodukt wird wie beschrieben aufgearbeitet. Der Restgehalt an Monomer beträgt 18 ppm. Die Raum-Zeit-Ausbeute an Polymerisat errechnet sich zu ca. 9,3 [kg·l⁻¹·h⁻¹]. Das erhaltene Produkt wies ein Molekulargewicht M_w von 149 000 bei einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 1,37 auf.

Beispiel 1.3

Dem vorstehend beschriebenen Reaktor werden stündlich 15 Liter Styrol mit einer Temperatur von 5°C, und 170 ml einer auf 5°C gekühlten Lösung von 10 g s-BuLi und 80 g Et₂Zn je l in Ethylbenzol zugeführt. Die am Reaktorende gemessene Temperatur beträgt 234°C. Die Raum-Zeit-Ausbeute an Polymerisat errechnet sich zu ca. 9,3 [kg·l⁻¹·h⁻¹]. Der Restgehalt an Monomer beträgt 23 ppm. Das

16

erhaltene Produkt wies ein Molekulargewicht M_w von 205 000 bei einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 1,50 auf.

Das Reaktionsprodukt wird wie beschrieben verstrangt und granuliert.

Vergleichsversuch 1.1

Wie vorstehend beschrieben, werden stündlich 10 Liter Styrol, 1,1 10 Liter Ethylbenzol und 115 ml 12%-ige Lösung von s-BuLi verarbeitet. Die bereits in der Reaktormitte erreichte maximale Temperatur beträgt 266°C.

Nach Beendigung der Umsetzung und Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben erhält man ein Produkt, das einen Restgehalt an Monomer 15 von 132 ppm aufweist. Das erhaltene Produkt wies ein Molekulargewicht M_w von 163 500 bei einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 1,67 auf. Im Unterschied zu den Produkten aus Beispiel 1.1 - 1.3 zeigte eine GPC-Analyse einen deutlichen Anteil an nieder- 20 molekularen Polymeren und cyclischen Dimeren und Trimeren.

Vergleichsversuch 1.2

Wie vorstehend beschrieben, werden stündlich 15 Liter Styrol und 25 170 ml 12%-ige Lösung von s-BuLi verarbeitet. Die bereits in der Reaktormitte erreichte Temperatur beträgt 285°C. Es wurde nicht untersucht, ob an einer anderen Stelle des Reaktors höhere Temperaturen erreicht werden.

30 Nach Beendigung der Umsetzung und Aufarbeitung wie vorstehend beschrieben erhält man ein Produkt, das einen Restgehalt an Monomer von 185 ppm aufweist. Das erhaltene Produkt wies ein Molekulargewicht M_w von 229 000 bei einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 2,1 auf und besaß einen deutlichen Anteil an niedermolekularen Polymeren 35 und cyclischen Dimeren und Trimeren.

Beispiele unter Verwendung von Rührkesseln

Beispiel 2.1

40

Der als Reaktor eingesetzte Rührkessel hat ein Volumen von 2 l. Als Rührer wird ein Standard-Ankerrührer verwendet. Der doppelmantelige Reaktor ist in der Mantelkammer mit einem Wärmeträgermedium gefüllt, das eine isotherme Fahrweise gestattet. Das 45 Wärmeträgermedium wird im Durchlauf durch Mantelkammer und Thermostat geleitet. Die Temperaturmessung erfolgt über zwei Thermoelemente direkt im Reaktionsmedium und kann im Verbund mit dem

Thermostaten exakt variiert werden. Der Reaktor ist für einen Druck von 60 bar und für das Arbeiten unter Schutzgas ausgelegt.

Dem Reaktor wurden stündlich 1,5 l Styrol zugeführt. Parallel
5 dazu wurde stündlich eine Mischung aus 0,43 mmol s-Butyllithium (1 M in Cyclohexan) als Starter und 8,57 mmol Dibutylmagnesium (1 M in Heptan) als Retarder über einen statischen Mischer dem Reaktor als eine Lösung zugeführt. Die Polymerisationstemperatur wurde auf 105°C geregelt. Nach etwa drei Stunden war ein stationä-
10 rer Zustand erreicht, bei dem sich der Feststoffgehalt (ca. 30%) nicht weiter veränderte. Die viskose Lösung wurde kontinuierlich abgezogen, mit einer zum Retarder/Initiator stöchiometrischen Isopropanolmenge vermischt und in einer Entgasungsvorrichtung bei 10 mbar behandelt. Die Schmelze wurde mit einer Zahnradschleuse aus-
15 getragen, durch eine Düse gepreßt und granuliert. Das Produkt war klar und farblos. Die mittels GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilung besaß ein Maximum bei 74000 g/mol und ein Verhältnis M_w/M_n von 2,41. Die Raum-Zeit-Ausbeute an Polymerisat errechnet sich zu ca. 200 [g·l⁻¹·h⁻¹].

20

Beispiel 2.2

Es wurde entsprechend Beispiel 2.1 verfahren. In den Reaktor wurden stündlich 1 l Styrol, 0,073 mmol s-Butyllithium (1 M in
25 Cyclohexan) und 5,9 mmol Dibutylmagnesium (1 M in Hexan) dosiert. Die Polymerisationstemperatur wurde auf 120°C eingestellt.

Es stellte sich ein stationärer Feststoffgehalt von ca. 40% ein. Das Produkt war klar und farblos. Die mit GPC bestimmte
30 Molekulargewichtsverteilung besaß ein Maximum bei 82000 g/mol und ein Verhältnis M_w/M_n von 2,52. Die Raum-Zeit-Ausbeute an Polymerisat errechnet sich zu ca. 180 [g·l⁻¹·h⁻¹].

Beispiel 2.3

35

Es wurde entsprechend Beispiel 2.1 verfahren. Dem Reaktor wurden stündlich 1 l Styrol, 9,0 mmol s-Butyllithium (1 M in Cyclohexan) und 7,65 mmol Triisobutylaluminium (1 M in Hexan) zugeführt. Die Polymerisationstemperatur wurde auf 75°C eingeregelt. Es stellte
40 sich ein stationärer Feststoffgehalt von ca. 60% ein. Das Produkt war klar und farblos. Die mit GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilung besaß ein Maximum bei 97000 g/mol und ein Verhältnis M_w/M_n von 2,35. Die Raum-Zeit-Ausbeute an Polymerisat errechnet sich zu ca. 270 [g·l⁻¹·h⁻¹].

45

Beispiel 2.4

Es wurde entsprechend Beispiel 2.1 verfahren. Dem Reaktor wurden stündlich 1 l Styrol, 9,0 mmol s-Butyllithium (1 M in Cyclohexan) und 7,20 mmol Diisobutylaluminiumhydrid (1 M in Hexan) bei einer Temperatur von 91°C zudosiert. Es stellte sich ein stationärer Feststoffgehalt von ca. 75% ein. Das Produkt war klar und farblos. Die mit GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilung besaß ein Maximum bei 122 000 g/mol und ein Verhältnis M_w/M_n von 2,62. Die Raum-Zeit-Ausbeute an Polymerisat errechnet sich zu ca. 340 $[g \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}]$.

Beispiel 2.5

Es wurde entsprechend Beispiel 2.1 verfahren. Dem Reaktor wurden stündlich 1 l Styrol, 9,0 mmol s-Butyllithium (1 M in Cyclohexan) und 45 mmol Trihexylaluminium (1 M in Hexan) bei einer Temperatur von 79°C zudosiert. Es stellte sich ein stationärer Feststoffgehalt von ca. 50% ein. Das Produkt war klar und farblos. Die mit GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilung besaß ein Maximum bei 89000 g/mol und ein Verhältnis M_w/M_n von 2,27. Die Raum-Zeit-Ausbeute an Polymerisat errechnet sich zu ca. 230 $[g \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}]$.

Beispiel 2.6

Ein einen doppelmanteligen 3 l-Rührkessel, ausgerüstet mit einem Ankerrührer, Thermoelementen, Zuläufen und Vorrichtungen zum Arbeiten unter Stickstoff wurde bei einer Füllhöhe von 70% kontinuierlich unter Schutzgas stündlich 1 kg Styrol und getrennt davon von 19 g/h einer Lösung aus 0,54 g s-Butyllithium (1,6 M in Cyclohexan), 5,2 g Dibutylmagnesium (1 M in Heptan) und 13,3 g Cyclohexan zudosiert. Die Temperatur wurde auf 95°C gehalten; der Feststoffgehalt des Reaktionsgemisches erreichte im stationären Zustand 45%.

Das Produkt wurde mit einer Zahnradpumpe kontinuierlich ausgetragen und wie in Beispiel 2.1 beschrieben aufgearbeitet. Es wurde ein klares, farbloses Granulat erhalten. Die mit GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilung besaß ein Maximum bei 110000 g/mol und ein Verhältnis M_w/M_n von 2,63. Die Raum-Zeit-Ausbeute an Polymerisat errechnet sich zu ca. 215 $[g \cdot l^{-1} \cdot h^{-1}]$.

Beispiel 2.7

Entsprechend Beispiel 2.6 wurden dem Reaktor kontinuierlich 750 g/h Styrol und getrennt davon 19 g/h einer Lösung aus 0,27 g n-Butyllithium (1,4 M in Cyclohexan), 5,7 g Dibutylmagnesium (1 M

in Hexan) und 13.6 g Cyclohexan zugeführt. Die Temperatur wurde auf 120°C gehalten; der Feststoffgehalt des Reaktionsgemisches erreichte im stationären Zustand 85%.

- 5 Das Produkt wurde mit einer Zahnradpumpe kontinuierlich ausgetragen und wie in Beispiel 2.1 beschrieben aufgearbeitet. Man erhielt ein klares, farbloses Granulat. Die mittels GPC bestimmte Molekulargewichtsverteilung besaß ein Maximum bei 102 000 g/mol und ein Verhältnis M_w/M_n von 2,91. Die Raum-Zeit-Ausbeute an Polymerisat errechnet sich zu ca. 300 [g·l⁻¹·h⁻¹].

Zur weiteren Untersuchung des Verhaltens eines rückvermischenden Reaktors wurden noch einige absatzweise Polymerisationsversuche durchgeführt:

15

Beispiel 2.8

- In einen 10 l Rührkessel wurden 5000 g Styrol vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde eine vorgemischte Katalysatorlösung aus 0,7 ml einer 1,6 molaren s-Butyllithium-
20 Lösung in Cyclohexan und 22 ml einer 1 molaren Dibutylmagnesium-Lösung in n-Hexan zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur auf 120°C erhöht und das System für 5 h bei dieser Temperatur gehalten. Zu diesem Zeitpunkt hatte das Reaktionsgemisch einen
25 Feststoffgehalt von 76%. Es wurde mit einer zum Retarder/Initiator stöchiometrischen Menge Isopropanol abgebrochen und bei 8 mbar entgast, mit einer Zahnradpumpe ausgetragen und granuliert. Es wurde ein klares, farbloses Granulat erhalten mit einem durch GPC bestimmten Molekulargewicht M_n von 85 000 g/mol
30 und einer Verteilungsbreite M_w/M_n von 1,79.

Beispiel 2.9

- Es wurde wie in Beispiel 2.8 verfahren. Nach 20 h hatte die Reaktionsmischung einen Feststoffgehalt von 96%. Das erhaltene Granulat besaß ein Molekulargewicht M_n von 138 000 g/mol und einer Verteilungsbreite M_w/M_n von 1,92.

Beispiel 2.10

40

- In einem 1 l-Rührkessel wurden 600 g Styrol vorgelegt und mit einer Mischung aus 0,12 ml einer 1,4 molaren Lösung von s-Butyllithium in Cyclohexan und 8,1 ml einer 1 molaren Lösung von Dibutylmagnesium in n-Hexan versetzt. Es wurde auf 150°C erhitzt.
45 Nach 9 min wurde die Reaktion mit 2 ml Ethanol abgebrochen. Man erhielt eine klare, viskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 51 Gew.-%. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend bei 8 mbar

entgast, mit einer Zahnradpumpe ausgetragen und granuliert. Man erhielt ein klares, farbloses Granulat mit einem Molekulargewicht M_N von 28 000 g/mol und einer Verteilungsbreite M_w/M_N von 1,64.

5 Beispiel 2.11

- In einen 100 l fassenden Kessel, der mit einer Wandkühlung und zusätzlich einem mit einer Pumpe versorgten, außen liegenden Wärmetauscher (Rohrbündelwärmetauscher) ausgerüstet ist, werden
- 10 45 l Cyclohexan und 3 kg Styrol vorgelegt, mit einer 12%-igen Lösung von sec.-Butyl-Lithium in Hexan bis zu einer leichten Rotfärbung titriert und auf 40°C erwärmt. Dann setzt man 140 ml einer insgesamt 12%-igen Lösung eines Gemisches aus 1 Gew.-Teil s-Butyllithium und 4 Gew.-Teilen Dibutylmagnesium in Hexan zu. Die
- 15 Temperatur bleibt auf 40°C. Anschließend wird ein Gemisch aus 14 g Butadien und 3 kg Styrol zugegeben. Unter diesen Bedingungen steigt die Temperatur innerhalb von 30 Minuten bis auf 53°C an. Das erhaltene Styrol/Butadien/Styrol-Blockcopolymerisat weist im Zugversuch nach DIN 53455 eine Reißfestigkeit von 24 MPa auf. Das
- 20 Molekulargewicht M_w wurde zu 125 000 bei einer Uneinheitlichkeit M_w/M_N von 1,15 bestimmt.

Vergleichsversuch 2.1

- 25 Es wird entsprechend Beispiel 2.11 verfahren, jedoch kein Dibutylmagnesium verwendet. Dabei ist es in der verwendeten apparativen Anordnung nicht möglich, einen schnellen Temperaturanstieg zu verhindern. Es wird trotz Kühlung innerhalb von 12 Minuten eine Temperatur von 79°C erreicht. Nach Zugabe des Butadien/
- 30 Styrol-Gemisches steigt die Temperatur innerhalb von 12 Minuten bis auf 139°C. Das erhaltene Blockcopolymerisat weist im Zugversuch nach DIN 53455 eine Reißfestigkeit von 16 MPa auf, ein Hinweis darauf, daß ein Teil der lebenden Ketten durch die hohe Temperatur abgebrochen ist. Das Molekulargewicht M_w wurde zu
- 35 145 000 bei einer Uneinheitlichkeit M_w/M_N von 1,82 bestimmt.

Vergleichsversuch 2.2

- Es wird entsprechend Beispiel 2.11 verfahren, jedoch bei deutlich
- 40 stärkerer Verdünnung des Monomeren bzw. Polymeren: Es werden 60 l Cyclohexan und 1,5 kg Styrol vorgelegt und kein Dibutylmagnesium verwendet. Es werden 70 ml 12%ige Butyllithium-Lösung verwendet. Zunächst ist kein nennenswerter Temperaturanstieg zu beobachten. Es wird trotz Kühlung innerhalb von 12 Minuten eine Temperatur
- 45 von 49°C erreicht. Nach Zugabe von 7 kg Butadien und 1,5 kg Styrol steigt die Temperatur innerhalb von 22 Minuten bis auf 71°C. Das erhaltene Blockcopolymerisat weist im Zugversuch nach DIN 53455

21

eine Reißfestigkeit von 23 MPa auf. Das Molekulargewicht M_w wurde zu 131 000 bei einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von 1,48 bestimmt

Verfahren mit einer Kombination aus einem rückvermischenden und
5 einem nicht rückvermischenden Reaktionsraum

Beispiele 3.1 bis 3.6 (Ergebnisse zusammengefaßt in Tabelle 1)

Die Versuchsanlage bestand aus einem 3,5 l fassenden heiz- und
10 kühlbaren Rührkessel mit Ankerrührer, ausgelegt für einen Druck von 40 bar sowie einem nachgeschalteten Doppelmantel-Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 10 mm und einer Länge von 4000 mm (Reaktorvolumen 0,314 l), ausgelegt für einen Druck von 100 bar. Der Rührkessel wies zwei, der Rohrreaktor drei gleichmäßig über
15 die Reaktionsstrecke verteilte Thermofühler auf. Beide Reaktoren waren über eine beheizbare Zahnradpumpe verbunden.

Zu Beginn wurde der Rührkessel zunächst befüllt (Füllstand 1,5 Liter), die Polymerisation gestartet und nach Erreichen des vor-
20 gesehenen Umsatzes (Feststoffgehalts) die Verbindung zum Rohrreaktor hergestellt, um einen stationären kontinuierlichen Betrieb zu erreichen.

Es wurden stündlich kontinuierlich über eine Pumpe die für eine
25 Verweilzeit von einer Stunde erforderliche Menge von 1,5 l Styrol und über eine weitere Pumpe eine frisch unter Schutzgas hergestellte Mischung 1-molarer Lösungen von s-Butyllithium in Cyclohexan und Dibutylmagnesium in Heptan im Verhältnis 1:5 (für Beispiel 1: entsprechend stündlichen Mengen von 1,2 bzw. 6 mmol) dem
30 auf 50°C vorgeheizten Rührkessel zugeführt und bei einer Masse-temperatur von 50°C bis zu einem Umsatz von 40% (Feststoffgehalt) polymerisiert. Nach erstmaligem Erreichen des gewünschten Umsatzes wurde die entsprechende Menge dem Rohrreaktor zugeführt und ohne Wärmeabfuhr auspolymerisiert. Die am Reaktorende gemessene
35 Temperatur war die höchste im System auftretende Temperatur und betrug jeweils 180°C, die Verweilzeit im Rohrreaktor betrug 10 Minuten. Das Reaktionsprodukt wurde über ein Drosselventil in einen auf 20 mbar gehaltenen Topf entspannt. Die glasklare, farblose Polymerschmelze wurde mit einer Zahnradpumpe über einen
40 Düsenkopf ausgetragen, verstrangt und granuliert.

Der Gehalt an Restmonomeren wurde gaschromatographisch, das Molekulargewichtsverhältnis M_w/M_n gelpermeationschromatographisch (Polystyrolstandard; Säulenmaterial: vernetztes Polystyrol;
45 Lösungsmittel: THF;) ermittelt. Der Schmelzflußindex $MVI_{200°C/5kg}$ wurde nach DIN 53735 ermittelt.

22

Die auf das Volumen der gesamten Anlage (Füllstandsvolumen des Vorreaktors + Volumen des Rohrreaktors) bezogene Raum-Zeit-Ausbeute errechnet sich zu ca. 0,8 [kg l⁻¹ h⁻¹].

5 Vergleichsversuch V 3.1

Es wurde lediglich der Rührkessel der Anlage benutzt. Dieser wurde mit 1,5 l Styrol und 7,2 mmol sek-Butyllithium (1 M in Cyclohexan) bei 30°C beschickt. Die Temperatur stieg innerhalb einer Minute auf 282°C an. Das aufgearbeitete Polymere wies einen Restmonomergehalt von 580 ppm auf.

Vergleichsversuch V 3.2

15 Vergleichsversuch 3.1 wurde ohne Verwendung von Dibutylmagnesium als Retarder jedoch mit einer verdünnten Monomerlösung wiederholt. Hierzu wurde dem Rührkessel stündlich eine Lösung von 0,3 l Styrol in 1,2 l Ethylbenzol und 1,42 mmol/h s-Butyllithium (1 M in Cyclohexan) zugeführt.

20

Tabelle 1

| | | Beispiele/Vergleiche | | | | | | | |
|----|--|----------------------|-----|------|------|------|-----|-------|-------|
| | | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | 3.5 | 3.6 | V 3.1 | V 3.2 |
| 25 | Styrol [l/h] | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 0,3 |
| | Ethylbenzol [l/h] | — | — | — | — | — | — | — | 1,2 |
| | sek-Butyllithium [mmol/h] | 1,2 | 0,9 | 0,66 | 7,2 | 4,32 | 7,2 | 7,2 | 1,42 |
| | Dibutylmagnesium [mmol/h] | 6,0 | 6,3 | 6,6 | — | 2,88 | — | — | — |
| 30 | Triisobutylaluminium [mmol/h] | — | — | — | 4,32 | 1,72 | 6,5 | — | — |
| | Temp. im Rührkessel (Rohrreaktoreingang) [°C] | 50 | 80 | 120 | 70 | 50 | 130 | (282) | 80 |
| | Restmonomergehalt [ppm] | 10 | 13 | 13 | 11 | 10 | 12 | 580 | 18 |
| | Raum-Zeit-Ausbeute [kg l ⁻¹ h ⁻¹] | | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | — | 0,16 |
| 35 | M _w /M _n — | 3,1 | 2,9 | 3,5 | 3,1 | 2,9 | 3,3 | — | 1,08 |
| | MVI _{200°C/5 kg} [g/10min] | 6 | 5,9 | 6,3 | 6,1 | 5,9 | 6,2 | — | 2,6 |

Die Vergleichsversuche V 3.1 und V 3.2 zeigen, daß in einer Anordnung, wie sie zur Vorführung der erfindungsgemäßen Beispiele verwendet worden ist, die Umsetzung ohne die Verwendung eines retardierenden Zusatzes wie Dibutylmagnesium oder Tributylaluminium entweder (ohne Verdünnung) nicht steuerbar ist (V 3.1) oder, bei entsprechender Verdünnung, nur eine geringe Raum-Zeit-Ausbeute erlaubt. Die erfindungsgemäßen Beispiele 3.1 bis 3.6 erzielen gegenüber dem Vergleichsversuch V 3.2 außer wesentlich höherer Raum-Zeit-Ausbeute und einem wesentlich höheren Schmelz-

flußindex MVI Polymerisate mit wesentlich breiterer Molekulargewichtsverteilung.

Beispiele für neuartige Initiatormischungen

5

Die Beispiele sind in den Tabellen 2 - 5 zusammengefaßt.

In einer Vacuumapparatur, die für das Arbeiten unter Schutzgas ausgerüstet war, wurden 20 g Styrol und die entsprechende Menge an Metallalkyl bei tiefer Temperatur in eine Glasampulle abge-
 10 füllt, abgeschmolzen und gut vermischt. Die Ampulle wurde anschließend in ein Wärmebad der angegebenen Temperatur getaucht. Nach der angegebenen Zeit war jeweils vollständiger Umsatz erreicht. Die wirksame Initiatorkonzentration $C_{[Li]}$ wurde als Quotient aus theoretischem zahlenmittleren Molekulargewicht auf
 15 Basis der eingesetzten Menge s-BuLi und mittels GPC tatsächlich gefundenem zahlenmittleren Molekulargewicht M_N ermittelt.

Tab.2: Dibutylmagnesium (DBM) als Retarder

| 20 | Versuch 1 | Versuch 2 | Versuch 3 | Versuch 4 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| DBM [mhm] * | 11 | 15 | 20 | 40 |
| s-BuLi [mhm] * | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Temp. [°C] | 75 | 90 | 120 | 150 |
| 25 Zeit [h] | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $C_{[Li]}$ | 2 | 2,5 | 3 | 3 |

* mhm = mmol pro 100 g Styrol

30 Tab.3: Triisobutylaluminium (TIBA) als Retarder

| 35 | Versuch 1 | Versuch 2 | Versuch 3 | Versuch 4 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| TIBA [mhm] * | 0,9 | 0,95 | 0,95 | 0,97 |
| s-BuLi [mhm] * | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Temp. [°C] | 150 | 165 | 180 | 200 |
| Zeit [h] | 1 | 0,8 | 0,4 | 0,2 |
| $C_{[Li]}$ | 2 | 2 | 2 | 2 |

40 * mhm = mmol pro 100 g Styrol

24

Tab.4: Tri-n-hexylaluminium (THA) als Retarder

| | Versuch 1 | Versuch 2 | Versuch 3 | Versuch 4 |
|----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 5 (THA) [mhm] * | 10 | 12 | 15 | 18 |
| (s-BuLi) [mhm] * | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Temp. [°C] | 80 | 100 | 120 | 150 |
| Zeit [h] | 2 | 1,4 | 0,8 | 0,3 |
| 10 C _[Li] | 1 | 1 | 1,5 | 2 |

* mhm = mmol pro 100 g Styrol

Tab.5: Dibutylzink (DBZ) als Retarder

| | Versuch 1 | Versuch 2 | Versuch 3 | Versuch 4 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 15 (DBZ) [mhm] * | 11 | 14 | 17 | 20 |
| s-BuLi [mhm] * | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Temp. [°C] | 80 | 100 | 130 | 150 |
| 20 Zeit [h] | 1 | 1 | 1 | 1 |
| C _[Li] | 2 | 2,5 | 3 | 3 |

* mhm = mmol pro 100 g Styrol

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen anionischen Polymerisation
5 oder Copolymerisation von Styrol- oder Dienmonomeren mit Alkalimetallalkyl als Polymerisationsauslöser, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Metallalkyls oder aryls eines mindestens zweiwertig auftretenden Elements als Geschwindigkeitsregler vorgenommen wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Metallalkyl oder aryl A der Formel R^1M^1 und ein Metallalkyl oder aryl B der Formel R^2M^2 in einem molaren Verhältnis von B zu A von 0,1:1 bis 500:1 verwendet wird, wobei
15 M^1 : Li, Na oder K;
 R^1 : Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl
 C_7 - C_{20} -alkylsubstituiertes Aryl;
 M^2 : ein n-wertiges Element der Gruppe 2a, 2b oder 3a
20 des Periodensystems; und
 R^2 : Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl bedeuten.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
25 anstelle des Metallalkyls bzw. aryls A eine bezogen auf M^1 äquivalente Menge eines initiatorfähigen niedermolekularen Umsetzungsprodukts A' der Formel $R^3(M^1)_x$ des Alkalimetallalkyls bzw. aryls A verwendet wird, wobei R^3 den x-wertigen Rest eines aliphatischen, aromatisch-aliphatischen oder
30 aromatischen Kohlenwasserstoffs darstellt.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator keine Lewisbase enthält.
- 35 5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Metallalkyl oder Metallarylhalogenid oder Metallalkyl oder Metallarylhydrid eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
40 Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, 1,1-Diphenylethylen, Butadien oder Isopren oder deren Mischungen eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als
45 Lösungsmittel Toluol, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Hexan, Heptan, Ethylbenzol oder Dekalin eingesetzt werden und die

26

anfängliche Monomerkonzentration mindestens 50 Gew.-% beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß unter
5 nicht-isothermen Bedingungen und im wesentlichen ohne Rück-
vermischung polymerisiert wird, wobei die am Rektorausgang
erreichte Temperatur mindestens 100°C beträgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die am
10 Rektorausgang erreichte Temperatur unter 250°C gehalten
wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß
15 die Umsetzung in einem Rohr- oder Rohrbündelreaktor vorge-
nommen wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
Polymerisation in einem rückvermischenden Reaktionsraum vor-
genommen wird und gemeinsam mit oder getrennt von den Mono-
20 meren ständig frischer Polymerisationsauslöser und/oder
Geschwindigkeitsregler zugeführt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als
rückvermischender Reaktionsraum ein Rührkessel eingesetzt
25 wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als
rückvermischender Reaktionsraum ein Umlaufreaktor eingesetzt
wird.
30
14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur
Vervollständigung des Umsatzes dem rückvermischenden Reakti-
onsraum ein nicht rückvermischender Reaktionsraum als Nachre-
aktor zugeordnet ist.
35
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die
Polymerisation in dem rückvermischenden Reaktionsraum bis zu
einem Umsatz von 50 bis 80 % und in dem nicht rückvermischen-
den Reaktionsraum zu Ende geführt wird.
40
16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als
nicht rückvermischender Reaktionsraum ein Rohrreaktor einge-
setzt wird.
- 45 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der
Rohrreaktor keinen Wärmetauscher aufweist.

27

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im rückvermischenden Reaktionsraum unter im wesentlichen isothermen Bedingungen bei einer Temperatur unter 200°C vorgenommen wird.
- 5 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im rückvermischenden Reaktionsraum unter im wesentlichen isothermen Bedingungen bei einer Temperatur unter 150°C vorgenommen wird.
- 10 20. Initiator für die anionische Polymerisation, enthaltend ein Metallalkyl oder -aryl A der Formel R^1M^1 und ein Metallalkyl oder -aryl B der Formel $R^2_nM^2$ in einem molaren Verhältnis von B zu A von 10:1 bis 100:1, wobei
- 15 M^1 : Li, Na oder K;
 R^1 : Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -alkyl-substituiertes Aryl;
 M^2 : ein n-wertiges Element der Gruppe 2a, 2b oder 3a des Periodensystems; und
- 20 R^2 : Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_6 - C_{20} -Aryl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß der Initiator keine Lewisbase enthält.
- 25 21. Initiator nach Anspruch 20, enthaltend anstelle des Metallalkyls oder -aryls A eine bezogen auf M^1 äquivalente Menge eines initiatorfähigen niedermolekularen Umsetzungsprodukts A' der Formel $R^3(M^1)_x$ des Alkalimetallalkyls bzw. -aryls A, wobei R^3 den x wertigen Rest eines aliphatischen, aromatisch-
- 30 aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs darstellt.
22. Initiator nach Anspruch 20 oder 21, enthaltend als Metallalkyl oder -aryl B ein Erdalkalimetall, Zink oder Aluminiumalkyl bzw. -aryl mit Alkyl bzw. Arylresten mit jeweils 1
- 35 bzw. 6 bis 10 C-Atomen.
23. Initiator nach Anspruch 22, enthaltend als Metallalkyl B: Dibutylmagnesium, Dibutylzink, Triisobutylaluminium oder Tri-n-hexylaluminium.
- 40 24. Lösung des Initiators nach einem der Ansprüche 20 bis 23 in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff.
- 45 25. Styrolpolymere mit einem Restmonomergehalt von weniger als 50 ppm, einem Gehalt an cyclischen Dimeren und Trimeren von weniger als 1000 ppm, einer Uneinheitlichkeit M_w/M_n von mehr

28

als 1,5 und einem Schmelzflußindex $MVI_{200^{\circ}C/5kg}$ von mehr als 4 g/10 min, wie sie nach dem Verfahren des Anspruchs 11 erhalten werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

```
##
#
### # #####
# ## # #
# # #####
# # #####
# ## #
### ## #####
```

Job : 373
Date: 4/28/2005
Time: 9:58:50 AM

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 12/08, 36/00, 4/44 | | A3 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/07765 |
| | | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Februar 1998 (26.02.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04497 | | [FR/FR]; 14, rue Marcelin Berthelot, F-33400 Talence (FR). DEFFIEUX, Alain [FR/FR]; Avenue Pey Berland, F-33402 Talence Cedex (FR). DESBOIS, Philippe [FR/FR]; 16, passage Terrasson, F-33800 Bordeaux (FR). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 1997 (18.08.97) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: 196 33 272.9 19. August 1996 (19.08.96) DE 196 33 273.7 19. August 1996 (19.08.96) DE 197 15 036.5 11. April 1997 (11.04.97) DE 197 31 419.8 22. Juli 1997 (22.07.97) DE | | (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Wolfgang [DE/DE]; Lindenberger Strasse 4, D-67067 Ludwigshafen (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). KNOLL, Konrad [DE/DE]; Horst-Schock-Strasse 184, D-67069 Ludwigshafen (DE). LÄTSCHE, Stefan [DE/DE]; Goethestrasse 2, D-67098 Bad Dürkheim (DE). LOTH, Wolfgang [DE/DE]; Weinstrasse Süd 58, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SCHADE, Christian [DE/DE]; Lisztstrasse 42, D-67061 Ludwigshafen (DE). WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE). FONTANILLE, Michel | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| | | (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 23. Juli 1998 (23.07.98) | |
| (54) Title: ANIONIC POLYMERISATION PROCESS | | | |
| (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ANIONISCHEN POLYMERISATION | | | |
| (57) Abstract <p>A continuous anionic polymerisation or copolymerisation process of styrene or diene monomers with alkali metal alkyl as polymerisation initiator is carried out in the presence of a metal alkyl or aryl of an at least bivalent element as reaction speed regulator, preferably in non-isotherm conditions and without a back admixture in a pipe or pipe bundle reactor. A metal alkyl or aryl A of formula R^1M^1 and a metal alkyl or aryl B of formula $R^2_nM^2$ in a molar ratio between B and A from 0.1:1 to 500:1 are used. In the formulas, M^1 is Li, Na or K; R^1 is hydrogen, C_1-C_{20}-alkyl or C_6-C_{20}-aryl or C_7-C_{20}-alkyl-substituted aryl; M^2 is an n-valent element of groups 2a, 2b or 3a of the periodic table of elements; and R^2 is hydrogen, halogen, C_1-C_{20}-alkyl or C_6-C_{20}-alkyl. Also disclosed is a special initiator for the anionic polymerisation which does not contain any Lewis bases.</p> | | | |
| (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur kontinuierlichen anionischen Polymerisation oder Copolymerisation von Styrol- oder Dienmonomeren mit Alkalimetallalkyl als Polymerisationsauslöser, die in Gegenwart eines Metallalkyls oder -aryls eines mindestens zweiwertig auftretenden Elements als Geschwindigkeitsregler vorgenommen wird, vorzugsweise unter nicht-isothermen Bedingungen und ohne Rückvermischung in einem Rohr- oder Rohrbündelreaktor, wobei vorzugsweise ein Metallalkyl oder -aryl A der Formel R^1M^1 und ein Metallalkyl oder -aryl B der Formel $R^2_nM^2$ in einem molaren Verhältnis von B zu A von 0,1:1 bis 500:1 verwendet wird, in denen bedeuten M^1: Li, Na oder K; R^1: Wasserstoff, C_1-C_{20}-Alkyl oder C_6-C_{20}-Aryl oder C_7-C_{20}-alkylsubstituiertes Aryl; M^2: ein n-wertiges Element der Gruppe 2a, 2b oder 3a des Periodensystems; und R^2: Wasserstoff, Halogen, C_1-C_{20}-Alkyl oder C_6-C_{20}-Aryl; sowie ein spezieller Initiator für die anionische Polymerisation, der keine Lewisbase enthält.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/04497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F12/08 C08F36/00 C08F4/44

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | DE 22 63 104 A (SHELL INT RESEARCH) 26 July 1973 see page 11, line 17 - page 15, line 36 see example 1 see claims 1-8 --- | 1-3,6, 11,20 |
| Y | DE 12 92 848 B (VSESOJUZNIJ NAUCNO- ISSLEDOVATELSKY INSTITUT - LENINGRAD) 17 April 1969 see the whole document, in particular columns 1 and 3, examples, claim 1 --- | 1,2,20 |
| Y | DE 12 72 548 B (VSESOJUZNY NAUCHNO - ISSLEDOVATELSKY INSTITUT - LENINGRAD) 11 July 1968 see claims --- -/-- | 1,2,20 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 1998

Date of mailing of the international search report

06/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bettels, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/EP 97/04497

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A | <p>EP 0 595 119 A (BASF AG) 4 May 1994 see examples see claim 1</p> <p>-----</p> | 1-25 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 97/04497

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| DE 2263104 A | 26-07-73 | NL 7200923 A BE 792704 A CA 1021498 A FR 2175390 A GB 1411579 A JP 48080193 A JP 56044087 B US 3826790 A ZA 7209024 A | 24-07-73 14-06-73 22-11-77 19-10-73 29-10-75 26-10-73 17-10-81 30-07-74 26-09-73 |
| DE 1292848 B | | NONE | |
| DE 1272548 B | | NONE | |
| EP 0595119 A | 04-05-94 | DE 4235980 A DE 59302502 D ES 2086173 T JP 6192302 A US 5391655 A | 28-04-94 13-06-96 16-06-96 12-07-94 21-02-95 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. rationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04497

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F12/08 C08F36/00 C08F4/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie ^a | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------------------|--|--------------------|
| X | DE 22 63 104 A (SHELL INT RESEARCH) 26.Juli 1973 siehe Seite 11, Zeile 17 - Seite 15, Zeile 36 siehe Beispiel 1 siehe Ansprüche 1-8 --- | 1-3,6, 11,20 |
| Y | DE 12 92 848 B (VSESOJUZNII NAUCNO- ISSLEDOVATELSKY INSTITUT - LENINGRAD) 17.April 1969 siehe gesamtes Dokument, insbesondere Spalte 1 und 3, Beispiele, Anspruch 1 --- | 1,2,20 |
| Y | DE 12 72 548 B (VSESOJUZNII NAUCHNO - ISSLEDOVATELSKY INSTITUT - LENINGRAD) 11.Juli 1968 siehe Ansprüche --- | 1,2,20 |
| | --- | |
| | -/-- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25.März 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06/04/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bettels, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04497

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | <p>EP 0 595 119 A (BASF AG) 4.Mai 1994 siehe Beispiele siehe Anspruch 1</p> <p>-----</p> | 1-25 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

I. ationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04497

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 2263104 A | 26-07-73 | NL 7200923 A | 24-07-73 |
| | | BE 792704 A | 14-06-73 |
| | | CA 1021498 A | 22-11-77 |
| | | FR 2175390 A | 19-10-73 |
| | | GB 1411579 A | 29-10-75 |
| | | JP 48080193 A | 26-10-73 |
| | | JP 56044087 B | 17-10-81 |
| | | US 3826790 A | 30-07-74 |
| | | ZA 7209024 A | 26-09-73 |
| DE 1292848 B | | KEINE | |
| DE 1272548 B | | KEINE | |
| EP 0595119 A | 04-05-94 | DE 4235980 A | 28-04-94 |
| | | DE 59302502 D | 13-06-96 |
| | | ES 2086173 T | 16-06-96 |
| | | JP 6192302 A | 12-07-94 |
| | | US 5391655 A | 21-02-95 |

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|---|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 12/08, 36/00, 4/44 | | A3 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/07765 |
| | | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Februar 1998 (26.02.98) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04497 | | [FR/FR]; 14, rue Marcelin Berthelot, F-33400 Talence (FR). DEFFIEUX, Alain [FR/FR]; Avenue Pey Berland, F-33402 Talence Cedex (FR). DESBOIS, Philippe [FR/FR]; 16, passage Terrasson, F-33800 Bordeaux (FR). | |
| (22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 1997 (18.08.97) | | | |
| (30) Prioritätsdaten: 196 33 272.9 19. August 1996 (19.08.96) DE 196 33 273.7 19. August 1996 (19.08.96) DE 197 15 036.5 11. April 1997 (11.04.97) DE 197 31 419.8 22. Juli 1997 (22.07.97) DE | | (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). | |
| (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). | |
| (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Wolfgang [DE/DE]; Lindenberger Strasse 4, D-67067 Ludwigshafen (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring 74, D-67112 Mutterstadt (DE). KNOLL, Konrad [DE/DE]; Horst-Schork-Strasse 184, D-67069 Ludwigshafen (DE). LÄTSCH, Stefan [DE/DE]; Goethestrasse 2, D-67098 Bad Dürkheim (DE). LOTH, Wolfgang [DE/DE]; Weinstrasse Süd 58, D-67098 Bad Dürkheim (DE). SCHADE, Christian [DE/DE]; Lisztstrasse 42, D-67061 Ludwigshafen (DE). WARZELHAN, Volker [DE/DE]; Südtiroler Ring 32, D-67273 Weisenheim (DE). FONTANILLE, Michel | | Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| | | (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 23. Juli 1998 (23.07.98) | |
| (54) Title: ANIONIC POLYMERISATION PROCESS | | | |
| (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ANIONISCHEN POLYMERISATION | | | |
| (57) Abstract <p>A continuous anionic polymerisation or copolymerisation process of styrene or diene monomers with alkali metal alkyl as polymerisation initiator is carried out in the presence of a metal alkyl or aryl of an at least bivalent element as reaction speed regulator, preferably in non-isotherm conditions and without a back admixture in a pipe or pipe bundle reactor. A metal alkyl or aryl A of formula R^1M^1 and a metal alkyl or aryl B of formula $R^2_nM^2$ in a molar ratio between B and A from 0.1:1 to 500:1 are used. In the formulas, M^1 is Li, Na or K; R^1 is hydrogen, C_1-C_{20}-alkyl or C_6-C_{20}-aryl or C_7-C_{20}-alkyl-substituted aryl; M^2 is an n-valent element of groups 2a, 2b or 3a of the periodic table of elements; and R^2 is hydrogen, halogen, C_1-C_{20}-alkyl or C_6-C_{20}-alkyl. Also disclosed is a special initiator for the anionic polymerisation which does not contain any Lewis bases.</p> | | | |
| (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur kontinuierlichen anionischen Polymerisation oder Copolymerisation von Styrol- oder Dienmonomeren mit Alkalimetallalkyl als Polymerisationsauslöser, die in Gegenwart eines Metallalkyls oder -aryls eines mindestens zweiwertig auftretenden Elements als Geschwindigkeitsregler vorgenommen wird, vorzugsweise unter nicht-isothermen Bedingungen und ohne Rückvermischung in einem Rohr- oder Rohrbündelreaktor, wobei vorzugsweise ein Metallalkyl oder -aryl A der Formel R^1M^1 und ein Metallalkyl oder -aryl B der Formel $R^2_nM^2$ in einem molaren Verhältnis von B zu A von 0,1:1 bis 500:1 verwendet wird, in denen bedeuten M^1: Li, Na oder K; R^1: Wasserstoff, C_1-C_{20}-Alkyl oder C_6-C_{20}-Aryl oder C_7-C_{20}-alkylsubstituiertes Aryl; M^2: ein n-wertiges Element der Gruppe 2a, 2b oder 3a des Periodensystems; und R^2: Wasserstoff, Halogen, C_1-C_{20}-Alkyl oder C_6-C_{20}-Aryl; sowie ein spezieller Initiator für die anionische Polymerisation, der keine Lewisbase enthält.</p> | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/04497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F12/08 C08F36/00 C08F4/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | DE 22 63 104 A (SHELL INT RESEARCH) 26 July 1973 see page 11, line 17 - page 15, line 36 see example 1 see claims 1-8 --- | 1-3, 6, 11, 20 |
| Y | DE 12 92 848 B (VSESOJUZNII NAUCNO- ISSLEDOVATELSKY INSTITUT - LENINGRAD) 17 April 1969 see the whole document, in particular columns 1 and 3, examples, claim 1 --- | 1, 2, 20 |
| Y | DE 12 72 548 B (VSESOJUZNII NAUCHNO - ISSLEDOVATELSKY INSTITUT - LENINGRAD) 11 July 1968 see claims --- -/-- | 1, 2, 20 |



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 1998

Date of mailing of the international search report

06/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bettels, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/04497

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | <p>EP 0 595 119 A (BASF AG) 4 May 1994 see examples see claim 1</p> <p>-----</p> | 1-25 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

national Application No

PCT/EP 97/04497

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| DE 2263104 A | 26-07-73 | NL 7200923 A BE 792704 A CA 1021498 A FR 2175390 A GB 1411579 A JP 48080193 A JP 56044087 B US 3826790 A ZA 7209024 A | 24-07-73 14-06-73 22-11-77 19-10-73 29-10-75 26-10-73 17-10-81 30-07-74 26-09-73 |
| DE 1292848 B | | NONE | |
| DE 1272548 B | | NONE | |
| EP 0595119 A | 04-05-94 | DE 4235980 A DE 59302502 D ES 2086173 T JP 6192302 A US 5391655 A | 28-04-94 13-06-96 16-06-96 12-07-94 21-02-95 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. rationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04497

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F12/08 C08F36/00 C08F4/44

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | DE 22 63 104 A (SHELL INT RESEARCH) 26.Juli 1973 siehe Seite 11, Zeile 17 - Seite 15, Zeile 36 siehe Beispiel 1 siehe Ansprüche 1-8 --- | 1-3,6, 11,20 |
| Y | DE 12 92 848 B (VSESOJUZNII NAUCNO- ISSLEDOVATELSKY INSTITUT - LENINGRAD) 17.April 1969 siehe gesamtes Dokument, insbesondere Spalte 1 und 3, Beispiele, Anspruch 1 --- | 1,2,20 |
| Y | DE 12 72 548 B (VSESOJUZNY NAUCHNO - ISSLEDOVATELSKY INSTITUT - LENINGRAD) 11.Juli 1968 siehe Ansprüche --- | 1,2,20 |
| -/-- | | |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25.März 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/04/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bettels, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04497

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | <p>EP 0 595 119 A (BASF AG) 4.Mai 1994 siehe Beispiele siehe Anspruch 1</p> <p>-----</p> | 1-25 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

I. ationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/04497

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 2263104 A | 26-07-73 | NL 7200923 A | 24-07-73 |
| | | BE 792704 A | 14-06-73 |
| | | CA 1021498 A | 22-11-77 |
| | | FR 2175390 A | 19-10-73 |
| | | GB 1411579 A | 29-10-75 |
| | | JP 48080193 A | 26-10-73 |
| | | JP 56044087 B | 17-10-81 |
| | | US 3826790 A | 30-07-74 |
| | | ZA 7209024 A | 26-09-73 |
| <hr/> | | | |
| DE 1292848 B | | KEINE | |
| <hr/> | | | |
| DE 1272548 B | | KEINE | |
| <hr/> | | | |
| EP 0595119 A | 04-05-94 | DE 4235980 A | 28-04-94 |
| | | DE 59302502 D | 13-06-96 |
| | | ES 2086173 T | 16-06-96 |
| | | JP 6192302 A | 12-07-94 |
| | | US 5391655 A | 21-02-95 |
| <hr/> | | | |